

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-186478

(43) 公開日 平成5年(1993)7月27日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 7 F 7/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

K 8018-4H

審査請求 未請求 請求項の数10(全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平4-192767

(22) 出願日 平成4年(1992)6月29日

(31) 優先権主張番号 07/722, 175

(32) 優先日 1991年6月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591250156

ユニオン・カーバイド、ケミカルズ、アンド、プラスチック、テクノロジー、コーポレーション

UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION

アメリカ合衆国、コネチカット州、06817、ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロード 39番

(74) 代理人 弁理士 高木 六郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抑制されたアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシラン

(57) 【要約】

【目的】 抑制されたアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランを提供する。

【構成】 アクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシランと少なくとも該シランの生成、精製及び貯蔵中における該シランの重合を抑制するのに十分な量の N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノールとを含有することを特徴とする組成物及びそのような組成物の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシランと、該シランの重合を防止するのに少なくとも十分な量の N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールとを包含する安定な組成物。

【請求項2】 シランが式、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}''-\text{SiY}_3$ 、(式中、Rは水素又はメチルであり、R''は1ないし4個の炭素原子のアルキレンであり、そしてYはハロゲン化物又は1ないし4個の炭素原子のアルコキシ基である)を有する請求項1の組成物。

【請求項3】 アクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシラン100重量部当りN,N-ジアルキルアミノメチレンフェノール5~500重量部を含有する請求項1の組成物。

【請求項4】 N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールとは異なる少なくとも1種の他の重合抑制剤を更に含有する請求項1の組成物。

【請求項5】 他の抑制剤がフェノール性のアミノ官能性もしくはキノン官能性又はそれらの組合せを含有する請求項4の組成物。

【請求項6】 アクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシランを含有する混合物からアクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシランを蒸留する方法において、前記蒸留の間における前記アクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシランの重合を防止するのに少なくとも十分な量の N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを前記混合物に供給することを包含して成る組成物。

【請求項7】 蒸留を大気圧以下の圧力において行う、請求項6の方法。

【請求項8】 反応混合物の重合を防止するのに少なくとも十分な量の N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを、アクリルオキシシラン生成反応又はメタクリルオキシシラン生成反応に供給し、該反応混合物を、蒸留中における重合を防止するのに少なくとも十分な量の N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールの存在下に蒸留に供し、次いで留出物に含有されるアクリルオキシシラン生成物又はメタクリルオキシシラン生成物の重合を抑制するのに少なくとも十分な量の N,N-ジアルキル*

2

*アミノメチレンフェノールを留出物に供給することを包含して成る、アクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシランの改良製造方法。

【請求項9】 アクリルオキシ生成反応又はメタクリルオキシシラン生成反応がヒドロシレーション反応を包含し、しかもフェノールのN,N-ジアルキルアミノメチレン基がフェノール性ヒドロキシル基に対してパラ位に配置される請求項8の方法。

【請求項10】 ヒドロシレーション反応においてアリルメタクリレート及びトリメトキシシランを反応させ、生成物が3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランである請求項8の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は最終用途への応用前における重合に対して高められた安定性を有するアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランに関する。また本発明はそれらの化合物の初期生成(initial formation)、精製及び貯蔵中における該化合物の安定化にも関する。

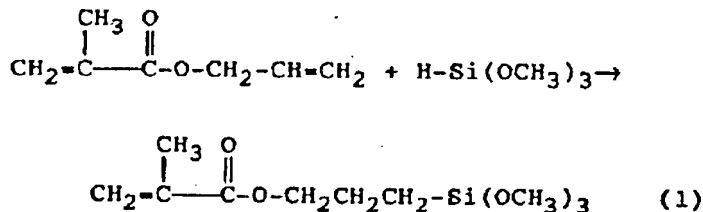
【0002】

【発明の背景】アクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランは多くの工業的用途において有用である化学的に反応性の物質である。例えば上記化合物は有機化合物を無機物質に結合させるためのカップリング剤として有用である。特に3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランはファイバークラス強化製品の性能を高めるに当ってカップリング剤として広く使用されている。

【0003】アクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランはSi-H官能基を有する有機ケイ素化合物と追加の脂肪族性不飽和を有するアクリルオキシ化合物及びメタクリルオキシ化合物との間の公知の反応によって製造することができる。例えば3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(或る場合には本明細書において簡潔のためにMAOP-TMSという)は下記方程式(1)：

【0004】

【化1】



MAOP-TMS

【0005】によって示されるようにアリルメタクリレートとトリメトキシシランとの公知の反応によって製造することができる。同様にしてアリルメタクリレートとトリクロロシランH-SiCl₃との反応により3-メタクリ

ルオキシプロピルトリクロロシランが得られ、このものは順次にメタノールと反応してMAOP-TMSを生成することができる。アリルメタクリレートの代りにアリルアクリレートを使用する場合には対応するアクリルオキシブ

ロピトリメトキシ（又はトリクロロ）シランが得られる。上記ヒドロシレーション（hydrosilation）反応の発熱性の故に生成物の生成の際に高度に反応性のアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシラン生成物の重合が生ずる。上記のような重合は、例えば3-メタクリルオキシプロピルトリクロロシランとメタノールとのMAOP-TMSを生成する上記の反応中のような、トリクロロシラン中間体の対応するトリアルコキシシラン生成物へのエステル化中にも誘導されることがある。

【0006】粗製反応生成物の精製中においても、好ましくない重合が生ずることがある。典型的には精製は蒸留によって達成され、該蒸留は好ましくは重合を最小化することのできるような低い温度において行われる。精製された生成物でさえも最終使用前の貯蔵中に重合する傾向があることがある。

【0007】アクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランの初期生成、精製及び貯蔵中における上記のような重合の程度に関係して濃厚化及びゲル化さえも生じ、濃厚化された物質又はゲル化した物質を装置から除去するための増大された維持管理、又は販売不能な生成物を生ずることがある。

【0008】アクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランの、それらの製造中における好ましくない重合を最小化するための種々の方法が当業界に公知である。Lindner に対する米国特許第4,276,426号明細書に記載されている上記方法の一つは反応物をパイプ型反応器に連続的に仕込み、次いで毎分少なくとも1000cmの速度で反応混合物を連続的に循環させることを包含する。この特許明細書の一つの実施態様においてアクリルメタクリレート、トリクロロシラン及び白金触媒を毎分3500cmの速度において連続的に循環させている。該特許権者らは、上記反応を循環させることなく反復した場合には、1時間後に「反応器の内容物は固化した」ことを報告している（第5欄、第13～16行）。ヒドロシレーション反応中における重合を回避するための、この技術は高速の連続操作を必要とし、しかもプロセス変動の結果としてゲル化を生じ易いことが明かである。

【0009】安定なアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランを生成するもう一つの方法はPlueddemann に対する米国特許第3,258,477号明細書；Chu に対する米国特許第4,709,067号明細書；及びChuangに対する米国特許第3,816,267号明細書に開示されているもののような重合抑制剤を使用することである。

【0010】Plueddemann らの特許明細書は上記方程式（1）によって説明されるヒドロシレーションを含めてアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランの製造のための種々の反応を記載している。Plueddemann らは上記のような反応を行うに当って「アクリレート二重結合によるシラン生成物の重合を防止するために酢酸銅及びヒドロキノンのような重合抑制剤」を使用すること

が望ましいことを述べている（第3欄、第66～69行）。Plueddemann らは白金触媒を使用するアクリルアクリレート及びアクリルメタクリレートとトリメトキシシラン又はトリクロロシランとのヒドロシレーションによる3-アクリルオキシプロピルシラン及び3-メタクリルオキシプロピルシランの生成を例証するに当って重合抑制剤としてシラン生成物の100万重量部当り1000重量部（ppm）を超える水準における2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン（実施例1及び2）及びヒドロキノン（実施例9）を使用している。アクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランを製造するためにPlueddemann らにより記載されたもう一つの反応は、白金触媒を使用するアクリル酸又はメタクリル酸の第三級アミン塩とクロロアルキルシランとの反応を包含する。この反応形式を行うに当ってPlueddemann らは「アクリル酸又はメタクリル酸に対するヒドロキノン及びN,N'-ジフェニルフェニレンジアミンのような1種又はそれ以上の重合抑制剤の存在下に反応を行うこともまた最善である」と述べている（第4欄、第16～19行）。Plueddemann らはトリエチルアミン、メタクリル酸及びクロロメチルトリメトキシシランを使用する上記特定の反応を例証するに当り、彼等の実施例5において抑制剤としてヒドロキノンを使用し、更に少なくとも1000ppmの高水準におけるメタクリルオキシトリメトキシシラン生成物をも使用している。

【0011】更にChu に対する米国特許第4,709,067号明細書はアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランの製造のための多段階法を開示している。最初の3段階は：抑制されたアクリルオキシ官能性又はメタクリルオキシ官能性の化合物を第1の貯槽に装入し；Si-H化合物及び白金触媒を第2の貯槽に装入し；次いで該2個の貯槽の内容物を、ヒドロシレーションが行われる反応器において混合することを包含する。ヒドロシレーション反応中に抑制剤を存在させるほかに、減圧蒸留に先立って粗製反応生成物に追加の抑制剤を添加する。

【0012】更に特定的にはChu らはヒドロキノンのモノメチルエーテル Ionol（商標）及び Ionox（商標）129；ジフェニレンジアミンのような芳香族アミン；及びフェノチアジンのような芳香族硫黄化合物のような芳香族系抑制剤を使用している。（Ionol は2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールである；ACS SOCMAハンドブック、第63A頁、1965年。Ionox 129 は2,2'-エチリデンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]である；化学商標のACS オンライン出願登録、RN35958-30-6 1991年）。Chu らの好ましい実施態様においてはヒドロシレーション反応段階においてフェノール系抑制剤のみが使用され、減圧蒸留中にフェノール系抑制剤と非フェノール系抑制剤との両者の組合せが使用されている。ヒドロシレーションの間に使用される抑制剤の濃度はシリル化された（silylated）アクリレート生成物又はメタクリレート生成物の0.2重量%から5.0重量%ま

で(2000~50,000ppm)にわたって変動する。減圧蒸留中、非フェノール系抑制剤の濃度は蒸留されるメタクリルオキシシラン生成物の重量を基準にして200ppmから10,000ppmにわたって変動し、一方においてフェノール系抑制剤の濃度は500ppmから15,000ppmにわたって変動する。

【0013】上述のChuangに対する米国特許第3,816,267号明細書は或る種の重合抑制剤の存在下におけるアクリレート及びメタクリレートの蒸留に関する。Chuangは抑制剤として、重合を抑制するのに十分な量のキノンとキノンのエノール誘導体との混合物を使用している。好ましくは、蒸留工程中に少なくとも100ppmの各抑制剤を使用する。「もしも塔内の温度が低く、低圧を使用し、しかも蒸留が長くないならば」より低い抑制剤水準(すなわち10ppm)を使用することができる。(第3欄、第52~57行)。

【0014】Chuangはアクリレート及びメタクリレートの安定化のほかにアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランに対する彼の重合抑制剤の適用可能性を開示している。例えばChuangは第4欄、第46~66行において次のように述べている。

【0015】「-----トリメトキシシリル部分のようなエステル部分に結合する加水分解可能なケイ素基を有するメタクリレートエステル及びアクリレートエステルはそれらを含有する粗製混合物から蒸留される場合に蒸留から安定化することが最も困難であることを示す。この根拠は蒸留中に熱により、ケイ素原子から開裂され、しかも上記のようなアクリレート分子又はメタクリレート分子に対して通常に予想される温度よりも低い温度において重合を誘導する遊離基として作用する、例えばメトキシ基のような若干数の加水分解可能な基が生ずると言う考えである。この故にアクリレートエステル及びメタクリレートエステルの重合を抑制するための厳しい試験は上記のようなメタクリラトシランエステル又はアクリラトシランエステルの安定化である。-----」

【0016】Chuangは彼の3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランに対する二重抑制剤方式の適応可能性を例証するに当たって、その蒸留中において100~70Oppmの範囲にわたる全抑制剤水準を使用している。

【0017】Plueddemannら、Chuら、Chuangの各特許明細書の上記論議から明らかであるように技術の現状はアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランの初期生成において高水準(少なくとも1000ppm)の重合抑制剤を使用すること、及び減圧蒸留によるそれらの精製中においてさえも少なくとも100ppmの抑制剤を使用することである。抑制剤のそのような水準は色彩のような生成物の性質に対して悪影響を及ぼすことがある。例えば色彩問題は抑制剤の使用水準を下げることにより減少させることができる。不都合なことには、抑制剤水準を低下させることにより、望ましくない生成物重合の危険が

増大する。

【0018】重合問題を処理する更にもう一つの方法がBankに対する米国特許第4,780,555号明細書に記載されている。この特許明細書はSi-H基を有するハロシランとアクリルオキシ官能性又はメタクリルオキシ官能性の有機化合物とを白金触媒の存在下に反応させることにより製造されるアクリル官能性ハロシランの安定化方法を開示している。アクリル官能性ハロシランが、反応混合物を窒素のような不活性ガス中において少なくとも0.1容量%、好ましくは2ないし4容量%の酸素を含有するガス組成物と共に撒布する間に100ないし2000ppmのフェノチアジンにより抑制されるのである。この方法の欠点は開示された抑制剤系は特定の酸素水準が存在する場合にのみ有効であるということである。

【0019】したがって、低濃度において重合を抑制することができ、かつ有気又は好気(aerobic)条件下ならびに非有気又は非好気(non-aerobic)条件下に有効であり、しかも有効であるための特別なプロセスの特徴を必要としない抑制剤を使用してアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランを重合に対して安定化する要求が存在する。また、このような抑制剤が、該抑制剤が比較的に高濃度で使用された場合でさえも抑制された生成物の変色を生じさせないことも望ましい。

【0020】

【発明の概要】本発明はN,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールによって安定化されたアクリルオキシシラン組成物及びメタクリルオキシシラン組成物を提供する。このようなフェノール性化合物は非常に低い水準においてアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランの重合を抑制し、しかも分子状酸素の存在下及び不存在下の両方において効果的である。また本発明は上記シランに少なくとも該シランの重合を抑制するのに十分な量のN,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを供給することを包含するアクリルオキシシラン及びメタクリルオキシシランの安定化方法をも提供する。N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールは所望のアクリルオキシシラン又はメタクリルオキシシランを生成させるのに使用される反応混合物に、精製中における粗製反応生成物に、及び貯蔵寿命を延ばすために最終生成物に供給することができる。

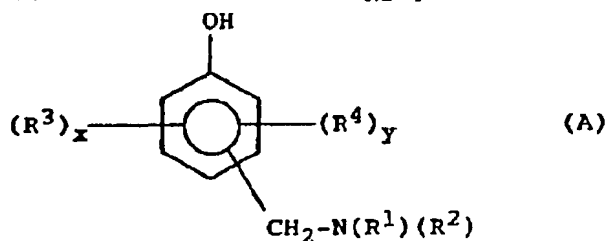
【0021】簡潔にするため本明細書において時々使用される包括的表現「(メタ)アクリルオキシ」はアクリルオキシ部分 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、及びメタクリルオキシ部分 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ を包含することを理解すべきである。

【0022】

【発明の詳細な記述】本発明の教示にしたがって使用されるフェノール性抑制剤は式 $(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{N}-\text{CH}_2-$ (式中、 R^1 及び R^2 はアルキルである)を有するN,N-ジアルキルアミノメチレン基を必須置換基として有する。該ベンゼン

核は必須のフェノール性ヒドロキシル置換基及び第三アミノメチレン置換基のほかに式：

* 【0023】
* 【化2】



【0024】(式中、 x 及び y はゼロ又は1であり、 $x+y$ の和はゼロ、1又は2である)によって示されるように1個又は2個のアルキル基によって更に置換されることができる。アルキル基、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一であるか又は互いに異なることができることを理解すべきである。

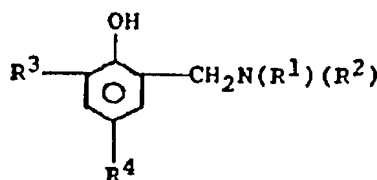
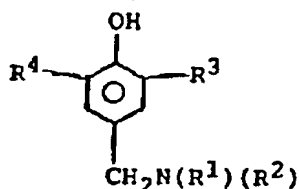
【0025】好ましくは、 N,N -ジアルキルアミノメチレン基はフェノール性ヒドロキシルに対してオルト位又はパラ位に配置され、しかもベンゼン核に直接に結合するアルキルは、存在する場合には、 N,N -ジアルキルアミノメチレン基に対してメタ位に配置される。すなわち好ましい抑制剤の部類は：2- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノール；4- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノール；2-アルキル-4- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノール；4-アルキル-2- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノール；2,6-ジアルキル-4- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノール；及び※

※ 2,4-ジアルキル-6- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノールである。

【0026】 N,N -ジアルキルアミノメチレン置換基のアルキル基(R^1 及び R^2)、ならびに存在する場合におけるベンゼン核に直接に結合するアルキル置換基(R^3 及び R^4)は1ないし18個の炭素原子を有し、線状でも枝分かれしていてもよい。適当なアルキル($R^1 \sim R^4$)の例はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第三ブチル、第三ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル及びオクタデシルである。通常には該アルキル基は1ないし4個の炭素原子を有する。

【0027】本明細書に記載の重合抑制剤として使用するのに特に好適な化合物の部類は下記の各式：

【0028】
【化3】



【0029】(式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記に定義したとおりである)に包含され、好ましくは1ないし4個の炭素原子を有する2,6-ジアルキル-4- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノール及び2,4-ジアルキル-6- N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノールである。

【0030】本発明にしたがって使用される抑制剤は公知の化合物である。それらはフェノール又はアルキル置換フェノールと第二級アミン及びホルムアルデヒドとの反応を包含する周知のマンニツヒ反応によって容易に得られる。例えばT. H. Coffield らのJ. Am. Chem. Soc., 79, 5019~5023(1957)を参照すべきである。

【0031】本発明において有用な特定の N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノールの例は：2- t -ブチル-4-ジメチルアミノメチレンフェノール、4-イソプロピル-2-ジメチルアミノメチレンフェノール、2-イソプロピル-4-ジメチルアミノメチレンフェノール、2,6-ジメチル-4-ジメチルアミノメチレンフェノール

ル、2-メチル-6- t -ブチル-4-ジメチルアミノメチレンフェノール、2,6-ジメチル-4-ジブチルアミノメチレンフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-ジメチルアミノメチレンフェノール、2,6-ジ- t -ブチル-4- N -メチル- N -エチルアミノメチレンフェノール、2,6-ジ- t -ブチル-4-ジメチルアミノメチレンフェノール、2-メチル-6- t -ブチル-4-ジアミルアミノメチレンフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-ジエチルアミノメチレンフェノール、及び2,6-ジ- t -ブチル-4-ジプロピルアミノメチレンフェノールである。特に好ましいのは2,6-ジ- t -ブチル-4-ジメチルアミノメチレンフェノールである。この物質は商品名ETHANOX (商標) 703のもとに市販されている。

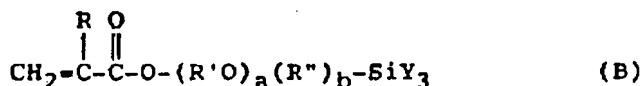
【0032】上記 N,N -ジアルキルアミノメチレンフェノール抑制剤により安定化される(メタ)アクリルオキシシランにおいて(メタ)アクリルオキシ部分はアルキ

レン橋又はアルキレンオキシ橋を通してケイ素に結合し、ケイ素は更にアルコキシ基又は塩化物に結合する。

より一層特に好適なシランは一般式：

*【0033】
【化4】

*

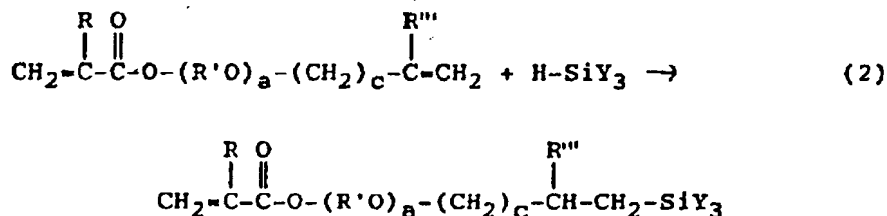


【0034】（式中、Rは水素又はメチルであり；R'は2ないし4個の炭素原子のアルキレンであり；R''は1ないし4個の炭素原子のアルキレンであり；Yはハロゲン化物、アルコキシ又はアルコキシ置換アルコキシ基であって、この場合アルコキシは1ないし4個の炭素原子を有し；aはゼロから10までであって、通常には5以下であり；bはゼロ又は1であり；そしてa+bは少なくとも1から11までであって通常には6以下である）により包含されるものである。

【0035】R'基及びR''基は線状でも枝分かれしていてもよく、このような基の任意の組合せが存在することができる。2価R'基はエチレン（-CH₂CH₂-）、ならびにプロピレン、イソプロピレン及びブチレンのような高級同族基によって代表される。R''は任意の上記アルキレン基であることができ、更にはメチレンであることができる。Si結合したY基は任意のC₁～C₄線状もしくは枝分かれアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ）、又はC₁～C₄アルコキシ置換、C₁～C₄アルコキシ基（例えばβ-メトキシエトキシ）、又は任意の、特に塩素及び臭素のようなハロゲン化物であることができる。

【0036】本明細書に記載のようにして安定化される上記（メタ）アクリルオキシシランの例は、

※



【0039】（式中、R、R'、a及びYは式Bについて上記に定義した通りであり；R'''は水素又はメチルであり；cはゼロ又は1であり；そして-（CH₂）_c-CH（R'''）CH₂-基は式BのR''アルキレン基に例示されたものである）によって示されるようなエチレン性不飽和基を有する。方程式（2）、ならびに上記方程式（1）に関して論じた上記方程式（2）の実施態様に包含されるヒドロシレーション（hydrosilation）反応は通常には白金含有触媒の存在下に約70℃ないし約120℃の温度において行われる。適当な触媒としては塩化白金酸及び米国特許第4,709,067号明細書第4欄第55行から第5欄第3行までに記載のものを包含する。

【0040】方程式（2）のヒドロシレーション反応に

※3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
3-アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、
3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
3-メタクリルオキシイソブチルトリメトキシシラン、
3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、
3-アクリルオキシプロピルトリクロロシラン、
3-メタクリルオキシプロピルトリクロロシラン、
3-メタクリルオキシイソブチルトリクロロシラン、
3-メタクリルオキシプロピル[トリス（β-メトキシエトキシ）]シラン、
及びそれらの類似物である。

【0037】上述の（メタ）アクリルオキシシランはさきに記載のPlueddemannらに対する米国特許第3,258,447号明細書及びChuらに対する米国特許第4,709,067号明細書に記載の方法のような当業界に公知の方法によって製造される。例えば上記式Bに包含される（メタ）アクリルオキシシランはSi-H官能性化合物とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの反応によって製造することができ、この場合上記エステルのエステル部分は下記方程式（2）：

【0038】

【化5】

関して、所望の生成物が（メタ）アクリルオキシトリアルコキシシランである場合（すなわち式BのYがアルコキシ基である場合）には方程式（2）のH-SiY₃反応物のY基はハロゲン（特に塩素のような）又はアルコキシであることができることを理解すべきである。反応物のYが例えば塩素である場合には方程式（2）の生成物は対応するトリクロロシランであり、これは次いで当業界に公知の方法によりメタノールのようなアルコールによりエステル化して所望のトリアルコキシシランを得ることができる。又はその代りにトリアルコキシシラン反応物、H-SiY₃（式中、Yはアルコキシである）の使用により、方程式（2）のヒドロシレーション反応によって所望のトリアルコキシシランを直接に生成することがで

きる。それ故、本発明において使用される N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノール抑制剤は所望の生成物を直接に生成する反応混合物に、又は中間反応混合物に供給することができるということを理解すべきである。

【0041】本明細書に記載のようにして安定化される(メタ)アクリルオキシシランはヒドロシレーションのほかに米国特許第3,258,477号明細書第3欄第69行から第4欄第16行までに記載のようにアクリル酸又はメタクリル酸の第三級アミン塩とクロロアルキルシランとの反応によって製造することができる。

【0042】本発明方法の一つの実施態様によれば、安定化されるべき(メタ)アクリルオキシシランを生成させるために使用される反応混合物に N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノール抑制剤を供給する。このような(メタ)アクリルオキシシラン生成反応混合物は上記ヒドロシレーション反応物(例えばアクリル酸又はメタクリル酸のエチレン性不飽和エステル及びトリアルコキシシラン又はトリハロシランのようなSi-H官能性化合物)、ならびにアクリル酸又はメタアクリル酸の第三級アミン塩又はアルカリ金属塩及びクロロアルキルシラン(例えばクロロメチルトリメトキシシラン及びクロロプロピルトリメトキシシラン)を含有するものを包含する。

【0043】本発明のもう一つの実施態様によれば蒸留によって精製される(メタ)アクリルオキシシラン含有混合物に N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノール抑制剤が供給される。

【0044】該抑制剤は、(メタ)アクリルオキシシランが最初に生成されるか、又は精製されるかのいずれかである帯域に該抑制剤を別個の流れとして直接に添加することによって本発明方法に供給することができる。又はその代わりに抑制剤は1個又はそれ以上の反応物流の成分として、又は蒸留される混合物の成分として該帯域に供給することができる。また該抑制剤は包装、貯蔵又は輸送に先立ってのような回収生成物又は最終生成物に供給することもできる。抑制剤を、抑制を要するプロセス工程の直前に添加することが好ましく、製造操作の全般(最初の反応、生成物の精製及び回収)にわたる多数回添加を使用することが最も好ましい。N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノール抑制剤は、本発明の範囲を逸脱することなく、(メタ)アクリルオキシシランの製造のためのパッチ法又は連続法の任意の段階に供給することができるということを理解すべきである。

【0045】(メタ)アクリルオキシシランの安定化は少なくとも重合を防止するのに十分な量の N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノール抑制剤を使用することによって行われる。特に最小の使用量はシランがその最初の生成、精製及び貯蔵中に供せられる条件の厳しさに大きく関係する。例えば一般的に温度が高ければ高いほどシランは重合し易い。更にシラン又はシラン含有媒体が

露出される雰囲気中の遊離酸素含量が低ければ低いほどシランが重合する傾向が大きい。(メタ)アクリルオキシシラン上の蒸気空間における若干の酸素は重合を抑制するのに有利である。しかしながら蒸気空間における酸素の濃度が増加するにつれてシラン含有媒体中における溶解酸素の水準もまた増加する。(メタ)アクリルオキシシラン含有媒体中における高水準の溶解酸素は過酸化物の生成をもたらす、過酸化物の生成は順次に重合を開始することができる。一般的にシランが供される条件の組合せがより一層厳しくなればなるほど最小有効抑制剤水準は高くなる。例えばシラン又はシラン含有媒体を高温、及び過酸化物生成を促進する酸素水準に供すれば抑制剤の最小有効量は実質的に増加する。

【0046】酸素水準及び温度のほかに(メタ)アクリルオキシシランの重合をもたらすことのある他の条件は金属汚染物、紫外光線及び遊離基開始剤である。遊離基開始剤の例は酸素誘導ペルオキシ及び過酸化物、ならびにアルコキシ、アリールオキシ、アルキル及びアリールの各遊離基である。

【0047】一般的に窒素中における約0.1~4容量%の酸素水準は、重合を抑制するに当たって抑制剤を助成するのに有利であると信じられている。上記Bankに対する米国特許第4,780,555号明細書を参照すべきである。しかしながら、溶解酸素の水準が増加するにつれて過酸化基が抑制剤の存在にも拘らず重合を開始するのに十分な程度に生成することがある。遊離基の生成を最小化するためには酸素水準は(メタ)アクリルオキシシラン生成反応及び精製操作を通して4容量%を超えるべきでない。(メタ)アクリルオキシシランの抑制剤として N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを使用することの予想外の利点は抑制剤としての N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールの効力に対して分子状酸素が必須ではないということである。すなわち、上記安定化は分子状酸素の実質的不存在下(すなわち10容量ppm又はそれ以下)において行うことができるのである。しかしながら、本発明の技術による安定化は約4容量%まで、好ましくは3容量%以下の酸素を含有する雰囲気内において行うことができるということを理解すべきである。

【0048】一般的に約5~500ppm(シラン100万重量部当りの部)の N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールが(メタ)アクリルオキシシランの重合を防止するのに十分である。通常には100~200ppm以下を必要とする。しかしながら(メタ)アクリルオキシシランを厳しい条件に露出することは1000ppm又はそれ以上のような、対応的に、より高水準の抑制剤を必要とすることを理解すべきである。例えば高温蒸留(160℃~190℃)、又は大気条件(21容量%酸素)及び熱(例えば140℃)への露出のような重合を促進する条件の組合せへの露出は、1000~2500ppmのような実質的に、より高い抑制剤水準を使用しない限り、(メタ)アクリルオキシ

シランのゲル化が生ずる。典型的には(メタ)アクリルオキシシラン生成反応中に10~150ppmの抑制剤を存在させると共に蒸留中に追加の10~325ppmの抑制剤を供給する。貯蔵及び流通中において生成物を安定化するために最終生成物に対して抑制剤の最終添加をすることができる。この目的に対する好ましい範囲は5~25ppmである。

【0049】蒸留中における重合を防止するために必要なN,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールの特別最小有効量は蒸留されるべき媒体が供される条件に大きく関係する。このような条件の中には蒸留が行われる圧力、蒸留操作の寿命又は持続性、及び蒸留塔の温度がある。典型的には(メタ)アクリルオキシシランは大気圧において350℃以下の沸点を有する。減圧蒸留技術は、重合の危険性を最小化する、より大きく低い温度において蒸留を実行可能にするということは当業界に周知である。したがって減圧蒸留技術は精製工程中において有意に低い抑制剤水準の使用をも可能とする。例えばMAOP-TMSは大気圧において255℃で蒸留されるけれど、この化合物に適用される精製工程の好ましい実施態様は5mm Hgの圧力下に105℃と120℃との間、更に通常には2mm Hgの圧力下に90~100℃の頭部温度における減圧蒸留を包含する。対応的に、減圧蒸留中のMAOP-TMSの重合を防止するのに必要なN,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールの水準もまた減少する。一般的に大気圧において行われるMAOP-TMSの蒸留中における必要な抑制剤水準は約50~325ppmであるけれど好ましい実施態様においては減圧蒸留中に10~200ppmの抑制剤が使用される。

【0050】フェノール性(-OH)、アミノ(-NH)及びキノン(O=C)官能性を有するものを包含する他の重合抑制剤と組み合わせるとN,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを使用することは本発明の範囲内に包含される。このような他の抑制剤の例はヒドロキノン、ベンゾキノン、ヒドロキノンのモノメチルエーテル、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、Ionol(商標)及びIsonox(商標)129及びそれらの混合物である。N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールは上記組合せにおいて、N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを含有しない前記他の抑制剤又は前記他の抑制剤の混合物に比較して改良された性能を有する重合抑制剤系を提供するのに十分な量において存在する。

【0051】典型的には抑制剤は溶液として(メタ)アクリルオキシシラン生成反応及び精製工程に供給される。この技術は安定化される媒体全体にわたって抑制剤をより一層均一に分散させる。溶媒が生成物の品質及びプロセス制御に悪影響を及ぼさない限りN,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールの任意の溶媒を使用することができる。典型的には選択される溶媒は周知の芳香族炭化水素である。これらの溶媒としてはトルエン、ベン

ゼン及びキシレンが包含され、トルエンが好ましい。

【0052】(メタ)アクリルオキシシランの重合度は粘度測定により定めることができる。上記シランは重合が生じた場合に劇的に濃厚化する低粘性物質である。重合しない(メタ)アクリルオキシシランは25℃において5センチストークス未満の粘度を有する。(メタ)アクリルオキシシランの粘度は、粘度が急速に上昇し、高度に粘性の物質(すなわち1000センチストークス)を生じ、間もなく該物質が完全にゲル化する状態に至るまで重合と共にゆっくりと上昇し始める。

【0053】ゲル化時間試験は与えられた(メタ)アクリルオキシシラン含有媒体の粘度を直接に監視する粘度法(viscometry)の使用を含めて当業界に公知の数種の技術によって行うことができる。別の方法がChuang(米国特許第3,816,267号明細書第5欄、第29~42行)により記載されており、該方法において試験試料の容器は低温に保った油浴に部分的に浸され、該容器には熱電対及び磁気攪拌棒が備えられている。試料は磁気攪拌機が回転している間は油浴よりも約10℃低い温度を有する。試料がゲル化した時、攪拌機は回転を停止し、試料温度は上昇し始める。温度の上昇は熱電対によって検出される。Chuangによって記載された方法においてはゲル化時間は検出可能な温度上昇に到達するのに要する時間として定義される。実施例に関して、本明細書の下記に詳細に記載されている別の方法は、試験される媒体と定温浴との間の温度差に関係する。

【0054】N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールは(メタ)アクリルオキシシランの重合を抑制するに当たり、少なくともマイクロ当量基準において比較する場合に工業的慣行において使用されている、他のフェノール系又は非フェノール系の抑制剤よりも、より一層効果的であることがわかった。

【0055】マイクロ当量は分子中に含まれる重合抑制部位又は官能価の数によって除せられる抑制剤のモル数の100万分の1である。フェノール型重合抑制剤において一般的に見出される官能価は-OH、N-H又は=Oの各基である。それ故、分子が例えば1個の-OH基のような1個の官能基を有する場合は1マイクロ当量は該分子のモル数の100万分の1である。分子が2個の-OH基のような2個の官能基を有する場合は分子の100万分の1モル中に2マイクロ当量が存在する。それ故、化合物のモル数よりはむしろ当量を使用することにより抑制剤がより適当に比較される。特に2官能性抑制剤と単官能性抑制剤とを比較する場合に然りである。同一の効率を明示するためには2官能性抑制剤は等しい当量基準において単官能性抑制剤の2倍だけ効果的であるべきである。

【0056】次表Aは、下記実施例において使用する抑制剤の分子量及び当量重量を説明するものである。表Aから明らかなとおり、ヒドロキノン、ベンゾキノン及びジアミンは2官能性の分子である。表示した化合物の構

造については、下記の「定義」と題目をつけた記載を参照されたい。

*【0057】

*【表1】

【表A】

	分子量	当量重量
抑制剤 I	263	263
アイソノックス 129	438	219
ヒドロキノン	110	55
ベンゾキノン	108	54
MEHQ	124	124
フェノチアジン	199	199
N,N'-ジフェニルー p-フェニレンジアミン	260	130
アイオノール（登録商標）	220	220

【0058】下記の実施例は本発明を説明する目的のために記載したものであって、それによって不当に限定されると解すべきではない。総ての部及び%は、別段特記しない限り、重量によるものである。これらの実施例において、使用した抑制剤の量は、重量基準並びに当量基準によって表わした。上述したとおり、当量は抑制剤の官能性と分子量との双方を考慮するものであるから、この基準は抑制剤の効果の最良の比較を提供するものと考えられる。

【0059】ゲル化

【0060】下記実施例においてゲル化時間を決定するために使用する手順は次のとおりである。すなわち、供試（メタ）アクリロキシシラン試料の温度を測定するために、熱電対を使用する。試料を含有する容器を恒温油浴に浸漬する。試料は、それぞれの実施例に記載したように攪拌したり、或は攪拌しなかったり whichever であり、そして、油浴と試料との温度を均等化させる。重合が生じ始める時に、試料の粘度は上昇し、温度勾配を検出する。最後には、重合が上昇するにつれて、（メタ）アクリロキシシラン試料の温度を恒温油浴と比較して温度格差として記録する。実施例の目的上、試料中の温度が一定の油浴温度から 2.0℃ だけ離れた場合に、試料がゲル化したものと考えた。

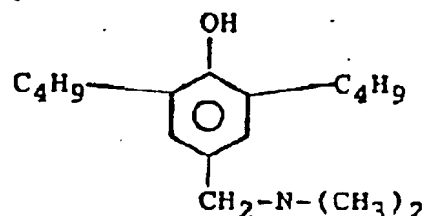
【0061】定義

【0062】本明細書中の実施例その他に使用した下記の表示は次の意味を有する。

【0063】抑制剤 I： 2,6-ジ-第3級ブチルーアルファージメチルアミノメチレン・フェノール [Ethanox (登録商標) 703]

【0064】

【化6】

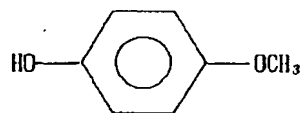


30

【0065】MEHQ: ヒドロキノンのモノメチルエーテル

【0066】

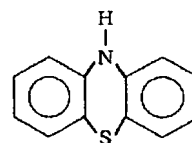
【化7】



【0067】フェノチアジン

【0068】

【化8】



【0069】N,N'-ジフェニルー p-フェニレンジアミン

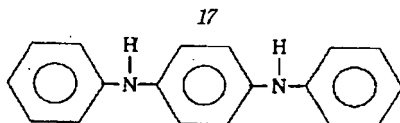
【0070】

【化9】

50

(10)

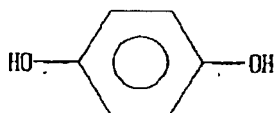
特開平5-186478



【0071】ヒドロキノン

【0072】

【化10】



【0073】ベンゾキノン

【0074】

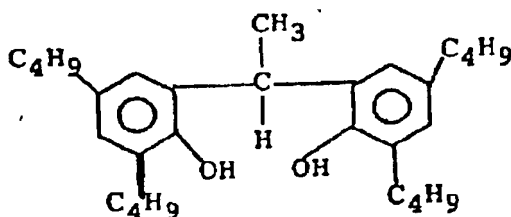
【化11】



【0075】Isonox 129: 2,2'-エチリデンビス[4,6-ジ-第3級-ブチルフェノール]

【0076】

【化12】



【0077】Ionol (登録商標): 2,6-ジ-第3級-ブチル-4-メチルフェノール

*30 【表2】

表 1

試 験	抑制剤	ppm	マイクロ当量	ゲル化時間 (時)
A	I	200	38	7.5 日経過後に 記録=なし
B	I	10	1.9	77
C	MEHQ	1000	403	10
D	フェノチアジン	300	75.3	5.4
E	N,N'-ジフェニル -p-フェニレン- ジアミン	393	151.0	13.2

【0084】表Iのデータ(数値)は、分子状酸素の不在の場合における抑制剤Iの能力を、試験C、D及びEにおいて使用した抑制剤よりも、MAOP-TMSの重合をかに効果的に阻止することを表すものである。試験Aにおいては、重合は1週間以上に亘って阻止され、そして

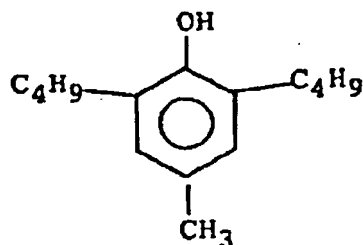
50

試験Bにおいては3日間以上に亘って阻止された。これに対して、他の抑制剤の場合は、ゲル化は1日以内に起った。試験Bにおけるように、極端に低濃度の10ppmにおいてさえも、抑制剤Iは、フェノール系抑制剤MEHQ、フェノチアジン及び芳香族ジアミン(これらは、それぞ

18

*【0078】

【化13】



10

【0079】ppm: 100 万重量部当りの重量部

【0080】ctsk: センチストークス (25℃における粘度)

【0081】TM: 登録商標

【0082】実施例1

熱電対と、テフロン(TM)で被覆した磁気攪拌装置とを備えた70ccのガラス試験セル(電解槽)に、それぞれの試験シリーズにより、無抑制の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MAOP-TMS)と、種々の抑制剤との50g試料を仕込み、その後で、この試験セルを気密にシールした。次にこのセルの内容物を、出入口接続を介して200cc/分で30分間に亘って乾燥窒素を撒布することによって脱酸素化して0.5ppm以下の酸素量となし、シール(密閉)し、そして連続的に攪拌しながら、140±0.5℃となした。この物質がゲルになるのに要した時間を、各試験に記録した。使用した特定の抑制剤及びその量を、ppm及びマイクロ当量で表し、かつ、それらの結果を下記の表Iに示す。

【0083】

【表2】

19

れ1000ppm、300ppm及び393ppmで使用した)よりも一層効果的であった。MAOP-TMSの重合を阻止する場合の抑制剤Iの効力は、マイクロ当量基準において(試験A及びBにおける38及び1.9に対して、試験C、D及びEにおいて使用したそれぞれの阻止剤の403、75.3及び151.0)に比較した場合に最も劇的に表わされる。

【0085】実施例2

無抑制のMAOP-TMSの50g試料を容器に仕込み、MEHQをこれに添加し、次に内容物に通気し、攪拌することなしに140±0.5℃に加熱した。ゲル化の起るのに要した時間*10

20

*を記録した(試験A)。MEHQを抑制剤Iと併用して手順を繰り返した(試験B)。試験Bに使用したマイクロ当量の総数は、試験Aにおけるのと同じ(すなわち、54)であって、これら2種の試験間の僅かに異なる点は試験Bにおいては、MEHQの10マイクロ当量を抑制剤Iの10マイクロ当量で置き換えたことである。それらの結果は次表のとおりである。

【0086】

【表3】

表 a

試 験	抑制剤	ppm	マイクロ当量	ゲル化時間 (時)
A	MEHQ	135	54	10
B	MEHQ/I	110/53	44/10	30

【0087】この実施例から明らかなおと、抑制剤の組合せは、MEHQ単独よりも重合を阻止するのに極めて効果的であった。この実施例は抑制剤Iを他の種類の抑制剤と併用した場合、抑制剤IがMAOP-TMSの重合を阻止するのに効果的であることを示すものである。その上、試験Bにおいて達成された一層長いゲル化時間は、酸素の存在下の抑制剤Iの効力をもまた示すものである。

【0088】実施例3

この実施例の試験は、標準実験室用のガラス器具製の釜※

※系を使用して、粗製の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの高真空(2mm Hg)パッチ(回分)式蒸留を包含するものである。ポットの内容物の安定性は各試験に記録した。第1の試験においては、抑制剤Iを蒸留に先立ち前記シランに添加した。第2の試験においては、Ionol(TM)を抑制剤として使用した。結果は次表のとおりである。

【0089】

【表4】

表 b

試 験	抑 制 剤	重量% ppm	マイクロ当量/ g	備 考
A	Ionol	0.2 (2000)	9.1	ポット内容物は加熱期間の間1.5時間以下、そして加熱温度が生成物の沸点(100℃)に到達する以前にゲル化した。
B	I	0.1 (1000)	3.8	180℃以上のポット温度で、2時間でさえもゲル化は認められなかった。

【0090】この実施例に使用した抑制剤の濃度は、2種の試験においてMAOP-TMSの異なる量で蒸留を行ったので、生成物のマイクロ当量/gで記載した。抑制剤Iは、その沸点よりも充分高い蒸留温度においてMAOP-TMSの重合を成功裡に阻止した。MAOP-TMSの他の試料は、加熱の間に重合するマイクロ当量基準でIonolの濃度の2倍以上を阻止した。この実施例は抑制剤Iの能力が当業界に周知の他のフェノール系抑制剤よりも良好なMAOP-TMS重合を阻止することを示すものである。

【0091】実施例4

250ccの3つ口丸底フラスコに、添加用の漏斗、フリードリッヒの凝縮器及び温度計を取り付けた。このフラス

コを窒素で清浄し、蒸留したアリルメタクリレート78.8g及び10ppmのPt[ヘキサクロロ白金(IX)酸の溶液として]を仕込み、95℃に加熱した。フラスコの内容物を磁性攪拌機によって連続的に攪拌した。このフラスコに、蒸留したトリメトキシシランを徐々に添加し、その添加の間約110℃に保持した。この反応混合物は、トリメトキシシランの全添加(77.9g)が完了する以前にゲル化した。

【0092】第2の実験は、反応に先立ちアリルメタクリレートに抑制剤Iを0.394g(2514ppm)添加することによって行った。トリメトキシシランの添加はゲル化なしに完了し、2.35センチストークスの粘度を有する粗

製の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン76.1%を生成した。こうして得られた生成物が低粘度であるということは、抑制剤Iがヒドロシレーション(hydrosilation)反応の間に望ましくない重合を阻止することを更に示すものである。

【0093】実施例5

無抑制の3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン*

*の各50gの試料を種々の抑制剤と共に仕込み、実施例1に記載した手順を採用して脱酸素化し、密閉し、連続的に攪拌しながら140±0.5℃にもたらした。この物質のゲル化に要した時間を各試験について記録した。

【0094】

【表5】

表 c

試 験	抑 制 剤	ppm	マイクロ当量	ゲル化時間 (時)
A	MEHQ	25	10	17
B	IonoI	44	10	73.5
C	I	53	10	333

【0095】この実施例は、酸素の不在においてアクリロキシシランの重合を阻止するための抑制剤Iの効果を再び説明するものである。上記の抑制剤は、総て、同一マイクロ当量濃度水準で試験したけれども、抑制剤Iは殆ど2週間ゲル化を阻止したが、他方MEHQは1日以下ゲル化を阻止し(試験A)、そしてIonoI(TM)は3日間よりも僅かに長く重合を阻止した(試験B)。

【0096】実施例6

粗製の未蒸留の3-メタクリロキシプロピルトリクロロシランの60.0g試料を実施例1に記載した手順を採用して脱酸素化し、次いで連続的に攪拌しながら140℃にもたらした。ゲル化は0.5時間内に起った。

【0097】この試験は、トルエン中抑制剤Iの500ppm溶液を重合の開始時に、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン中に注入する以外は繰り返し行った。この物質は1時間で完全にゲル化した。

【0098】この実施例は抑制剤Iが重合が開始後、比較的高温度の140℃において、ゲル化時間を延長するのに効果的であり、かくて、重合の速度を緩慢にするのに或る程度作用することを示すものである。それにもかかわらず、抑制剤Iの効力は、重合開始に先立って、安定化しようとする(メタ)アクリロキシシラン含有媒体に提供した場合に、最も顕著である。

【0099】実施例7

実施例1の試験Bに記載したようにして、無抑制の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの50g試

料を抑制剤Iの10ppm(1.9マイクロ当量)と共に仕込み、脱酸素化し、密閉し、連続的に攪拌しながら140.0±0.5℃にもたらした。ゲル化は77時間以上まで起らなかった。そのことは、前述のように酸素の不在において抑制剤Iの優れた性能を示すものである。

【0100】第2の50g試料は抑制剤Iの10ppmと共に阻止するのに用い、乾燥空気(21容量%の酸素)で飽和し、密閉し、連続的に攪拌しながら、140℃±0.5℃にもたらした。140℃に到達したら、ゲル化は直ちに起った。この実施例は、抑制剤Iの別途効果的な濃度(10ppm)が遊離ラジカルの生成に作用する過酷な組み合わせ条件の下で(メタ)アクリロキシシランの重合を阻止するのに充分でないことを示すものである。この場合、抑制剤は遊離ラジカルで開始した重合を妨害するのに充分な、100ppm又はそれ以上の量で提供されねばならない。

【0101】実施例8

無抑制の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの各50g試料を、種々の抑制剤と共に仕込み、実施例1に記載した手順を採用して脱酸素化し、密閉し、連続的な攪拌の下で、140±0.5℃にもたらした。この物質をゲル化するのに要する時間を各試験について記録した。使用した抑制剤及び結果を表IIに示した。

【0102】

【表6】

表 II

試 験	抑制剤	分子量	ppm	マイクロ当量	ゲル化時間 (時)
A	I	263	24	4.57	49.6
B	ヒドロキノン/ ベンゾキノン*	109	5	4.57	6.5
C	Isonox 129	438	19.9	4.54	2.5
D	I	263	12	2.28	17.8
E	ヒドロキノン/ ベンゾキノン*	109	12	10.9	24.0
F	I	263	5	0.95	3.8

* 全併用抑制剤基準。各成分は等モルである。

【0103】この実施例は、重合を阻止するのに抑制剤 I の分子の驚くべき能力を説明するものである。試験 A 及び B において、同一数の当量を使用した。ヒドロキノンとベンゾキノンとの抑制剤組み合わせよりも良好な、MAOP-TMSを安定化する抑制剤 I の能力は、劇的に一層長いゲル化時間の結果 (49.6時間対 6.5時間) によって明らかである。抑制剤 I を Isonox 129 (試験 C) と比較した場合、改良は更に一層顕著である (49.6時間対 2.5時間)。

【0104】ヒドロキノン/ベンゾキノン混合物 (HQ/BQ) と抑制剤 I との等重量基準における比較 (試験 D 及び E) は、HQ/BQ 抑制剤組み合わせが、抑制剤 I よりも長時間に亘って重合を阻止したことを示している。この結果は、ヒドロキノンとベンゾキノンとの化合物の低分子量及び二重機能によって説明され、その結果、該化合物の等重量を使用する場合に、抑制剤 I よりも高い数値の当量となる。表 A を参照され度。抑制剤 I を、HQ/BQ 抑制剤の組み合わせのマイクロ当量の僅かに約 1/5

(2.28対10.9) で使用する場合には、ヒドロキノン/ベンゾキノンの組み合わせによって達成されるゲル化時間の殆ど3/4 (17.8対24時間) で重合を阻止した。

【0105】最後に、抑制剤 I は 5ppm の極端に低い濃度水準においてさえも、当業界に公知の他の第 3 級ブチル置換したフェノール系抑制剤よりも性能が優れている。かくて、試験 F においては、抑制剤 I は試験 C で使用した Isonox 129 の濃度の僅かに約 25% で使用しても、なおかつ他のフェノール系抑制剤よりも性能が優れている。

【0106】実施例 9

3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランのそれぞれの試料を、ヒドロキノン/ベンゾキノン (HQ/BQ) 抑制剤の組み合わせの種々の濃度水準によって、及び抑制剤 I によって、安定化した。試料の色調を試験し、下記の結果を得た。

【0107】

【表 7】

表 d

HQ/BQ の 全濃度 (ppm)	色調	抑制剤 I の 濃度(ppm)	色調
0	10-20 PtCo	0	10-20 PtCo
9.5	30 PtCo	245.6	10-20 PtCo
41.6	40 PtCo	587.6	10-20 PtCo
82.4	80 PtCo		
487.5	<1 GVS		
982.8	1-2 GVS		
1944.2	2 GVS		

【0108】色調の結果を白金-コバルト (PtCo) 単位又はガードナー・バーニッシュ・ステイン [Gardner Varnish Stain] 単位で記載する。試料の色調を測定するために、双方の試験を使用した。この場合、低い数値は所望の価を表わす。PtCo試験はガードナー・バーニッシュ・ステイン法よりも、なお一層感応的な試験である。その結果、PtCo試験は最大値 (100 PtCo単位) を超過する読みが記録されるまで使用し、その後でGVS 法を使用する。

【0109】対照試料 (抑制剤を添加しない) をこれらの試験に含ませて、基準線の価を得た。10-20単位の白金-コバルト色調を有する試料は本質的に無色である。HQ/BQの濃度が約10ppm に上昇した時に、試料の色調は可成り変化した。HQ/BQの濃度が上昇するにつれて、MAOP-TMSの色調は、白金-コバルト試験が試料の色調を測定するのに最早適切でなくなるに至るまで、ますます貧薄となった。かくして、HQ/BQが487.5ppmの時に、試料の色調は非常に貧薄になったので、白金-コバルト試験は最早適切でなくなり、より低い感度のガードナー・バーニッシュ・ステイン試験を使用した。

【0110】顕著な対比においては、抑制剤 I を587.6ppm含有する試料は、抑制剤を含有しない対照試料に均等な色調を有した。抑制剤 I の非発色性のために、この抑制剤をして、生成物の色調に悪影響を及ぼすことなしに、高い濃度水準 (例えば、587ppm) においてさえも使用させることになる。

【0111】実施例10

500cc の丸底の4つ口フラスコに水凝縮器、温度計、添加用漏斗、磁性攪拌機及び窒素導入口を取り付け、これにアリルメタクリレート 139 g (1.10モル) を仕込み、

これに抑制剤 I の10ppm を添加した。フラスコの内容物を70℃に加熱し、次にトリクロロシラン 5ccと、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸 (chloroplatinicacid) 溶液 (アリルメタクリレート仕込み基準で18.8ppm のPt) とを仕込んで反応を開始させた。トリクロロシラン 133.5g (0.986 モル) の第2番目の緩慢な連続的添加を行い、この間反応温度を65~70℃に保った。ガスクロマトグラフ分析により、トリクロロシランと、得られる生成物の3-メタクリルオキシプロピルトリクロロシラン (純度86%) との完全な反応が判った。この生成物は追加の17ppm の抑制剤 I によって阻止させ、60g の試料を連続的に攪拌しながら嫌気条件下で140℃に加熱した。この試料は45時間以上に亘ってこれらの条件に保持した後でもゲル化しなかった。

【0112】上記の実施例は、シラン生成のヒドロシレーション反応及びシリル化生成物の精製の間に、重合を阻止する低濃度における抑制剤 I の効果を説明するものである。

【0113】実施例11

MAOP-TMSの 204.2g 試料を抑制剤 I の93ppm によって阻止すべく添加し、250cc のフラスコに仕込んだ。フラスコの内容物を連続的に攪拌し、130~150℃のポット温度で5mmHgで蒸留した。全蒸留時間は3.0時間であった。蒸留物の全量194.9g を取得した。クロマトグラフ分析により、蒸留物中における99.6%生成物純度が判った。

【0114】上記の実施例はMAP0-TMS の長時間に亘る蒸留による精製の間に重合を阻止するため低濃度 (すなわち、100ppm以下) における抑制剤 I の能力を説明するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 スコット、マーシー、ターナー
アメリカ合衆国、オハイオ州、45740、マ
リエッタ、ランドルフ・ロード、ルート8
番

(72)発明者 ジョージ、マイケル、オミエタンスキー
アメリカ合衆国、オハイオ州、45740、マ
リエッタ、セネカ・ドライブ146番

This Page Blank (uspto)